

12-AE1, 12-B5, 12-W12D
L(1-G4)

24772B/13

ASAHI GLASS KK

22.07.77-JA-027332 (22.02.79) C03c-17/22

Forming metal oxide films on glass - giving a prod. resistant to acid, alkali and scratching while avoiding explosions during the process

A82 L01 (A26)

ASAG 22.07.77

*J5 4023-614

A(6-AE1, 12-B5, 12-W12D) L(1-G4).

are represented by % increases in visible ray transmission before and after the tests.

(3pp59)

The process comprises spraying a film-forming solution of a metal cpd. which forms the metal oxide by thermal decomposition, in an organic silicone cpd., e.g. dimethylpolysiloxane, methylphenylpolysiloxane, modified silicone oil, etc., on the surface of a glass plate at elevated temp. and thermally decomposing the metal cpd.

In an example, a glass plate heated at 600°C is placed in a spray booth at 200°C in air and sprayed with a film-forming soln. comprising 20 vol. % titanium acetylacetone and 80 vol. % dimethylpolysiloxane (viscosity 10-cs) in an amt. of 400 ml/min. under a pneumatic pressure of 5 kg/cm² by means of a spray gun. The glass coated with titanium oxide showed acid resistance $\Delta T=1.5\%$ alkali resistance $\Delta T=0.5\%$ and scratching resistance $\Delta T=1.3\%$ and no explosion during spraying, while glass sprayed with a soln. of 20 vol. % titanium acetylacetone and 80 vol. % benzene shows corresponding resistances of 2.5, 6.3 and 3.5% with the possibility of explosion. The resistances

J54023614

⑯日本国特許庁

⑮特許出願公開

公開特許公報

昭54—23614

⑯Int. Cl.²
C 03 C 17/22

識別記号

⑯日本分類
21 B 3

府内整理番号
7106—4G

⑯公開 昭和54年(1979)2月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯ガラス板面に金属酸化物被膜を形成する方法

⑯発明者 近藤佳明

横浜市戸塚区公田1231—3

⑯特 願 昭52—87332

同

鈴木康男

⑯出 願 昭52(1977)7月22日

横須賀市公郷町5—42

⑯発明者 向山魏

⑯出願人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1

横浜市西区浜松町6—4

番2号

水橋衛

⑯代理人 弁理士 内田明

外1名

横浜市旭区白根町1219—47

同

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス板面に金属酸化物被膜を形成する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高温のガラス板面に熱分解により金属酸化物となり得る金属化合物と、有機溶媒とを含む被膜形成溶液をスプレーして熱分解により金属酸化物被膜を形成せしめる方法において上記被膜形成溶液の有機溶媒として有機ケイ素化合物を用いることを特徴とするガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。

(2) 有機ケイ素化合物として、ジメチルポリシリコサンを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。

(3) 有機ケイ素化合物としてメチルフェニルシリコサンを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。

(4) 有機ケイ素化合物として、変成シリコーン

オイルを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は爆発危険性の少ないガラス板表面への金属酸化物被膜の形成方法に関するものである。

ガラス板表面にFe, Cr, Co, Sn, Ti, In, Pdなどの透明性の高い金属酸化物被膜を形成したものは熱反射ガラス、電導性ガラスなどとして知られている。この様な金属酸化物被膜付きガラス板は、普通、高温のガラス板面に金属酸化物被膜となり得る被膜形成溶液をスプレーして熱分解を行なわしめて被膜を形成して製造される。このスプレー法による場合、被膜形成溶液の溶媒としてアルコール、ベンゼン、トルエンなどの有機溶剤を使用するのが一般的であるが、從来の有機溶剤は可燃性であり、かつ、爆発性があるため、スプレー室内の爆風気制御が難かしく、又しばしばスプレー室内において有

機溶剤が爆発するという欠点があつた。特にフロート法ガラス製造方法により成形されたガラスリボン面に金属酸化物被膜を上記スプレー法により形成する場合には、フロートバス内あるいは徐冷炉内の高温ガスにより有機溶剤が引火して爆発する危険性が一層高い。

本発明はかかる点を解決することを目的として研究の結果、被膜形成溶液の浴媒に有機ケイ素化合物を用いることで、爆発の危険性を抑えることができるとともに、金属酸化物被膜の耐酸性、耐アルカリ性、耐擦傷性の向上と光学性能の調節をすることができることを見出し、本発明として提案するに至つたものである。

即ち、本発明は、高温のガラス板面に金属酸化物となり得る化合物と、有機浴媒とを含む被膜形成溶液をスプレーして熱分解により金属酸化物被膜を形成せしめる方法において、上記被膜形成溶液の有機浴媒として有機ケイ素化合物を用いること、特徴とするガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法に関するものである。

シなどのシリコーンオイル、アミノ変性、ポリエーテル変性、オレフィン変性、エポキシ変性、フッ素変性、 α -メチルスチレン変性、アルコール変性、高級脂肪酸変性などの変性シリコーンオイル類などが使用でき、特に引火点が150℃以上のものが好適である。

なお、各種有機ケイ素化合物は一種として用いてもよいし、数種混合して用いてもよい。

又、有機ケイ素化合物の浴媒に、場合によつては70 vol%以下のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、カルボン酸、カルボン酸エステル、メチレンクロライド、トリクロロエタン、バーカロロエチレン等の塩素系溶剤などを添加することもできる。

上記した熱分解により金属酸化物となり得る化合物は上記各種有機ケイ素化合物の浴媒に対し5~70 wt%を添加するが好ましい。

被膜形成溶液としては、特に金属のアセチルアセトネートをジメチルポリシロキサンあるいはメチルフェニルポリシロキサンの有機ケイ素

特開昭54-23614(2)

以下、本発明を更に詳しく説明する。
本発明において、ガラス板面に形成する金属酸化物被膜としては、熱線反射性能、電導性性能、色調などの要求する性能に応じて、Co, Fe, Cr, Sn, Ti, Mg, Ca, Mn, Pd, In, Ni, Alなどの金属酸化物の一類、あるいは数種組み合わせて、あるいはその他に種々の添加物を加えたものからなる被膜が適宜選択される。

この金属酸化物被膜を形成するに当つては、熱分解により金属酸化物となり得る化合物と有機浴媒とを含む被膜形成溶液が用意される。

金属酸化物となり得る化合物としては、高温のガラス板面にスプレーした時熱分解により金属酸化物を生成するものが好ましく、例えば上記金属のアルコキシド、アセチルアセトネート、アシレート、ヘロゲン化合物、硝酸塩、その他各種キレート化合物が用いられる。

これら金属化合物を溶解させる浴媒としての有機ケイ素化合物としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチル・フェニルポリシロキサ

化合物浴媒に浴かした溶液が最適である。

本発明によりガラス板面に金属酸化物被膜を形成する場合、450℃~700℃の温度に加熱されたガラス板面に被膜形成溶液をスプレーするのが好ましい。

従つて、所定寸法に切断されたガラス板を上記温度に加熱し、このガラス板に被膜形成溶液をスプレーしてもよいし、又、例えばフロート法ガラス板製造方法により成形されフロートバスから取出され、移送されつつある450℃~650℃の温度のガラスリボン面へ被膜形成溶液をスプレーしてもよい。

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

600℃に加熱されたガラス板を260℃の空気雰囲気のスプレー室内に入れ、このガラス板面に下記各種組成の被膜形成溶液を空気圧5 kg/cm²、流量400 ml/minの割合でスプレーカンによりスプレーした。この中に種々の組成の被膜形成溶液がスプレーされ、熱分解によ

り各種金属酸化物被膜の形成されたガラス板のそれぞれについて、耐酸性、耐アルカリ性、耐擦傷性の各種試験結果及びスプレー時の爆発状況について観察した結果を下表に示す。

組成 1.

チタニウムアセチルアセトネート 20.0 v/o
ジメチルポリシロキサン(粘度10 c_s) 80.0 v/o

組成 2.

オクチン酸ズム 35.0 v/o
ジメチルポリシロキサン(粘度30 c_s) 65.0 v/o

組成 3.

チタニウムアセチルアセトネート 20.0 v/o
ジメチルポリシロキサン(粘度50 c_s) 50.0 v/o
エチルアルコール 30.0 v/o

組成 4.

Crアセチルアセトネート 10.0 g
Feアセチルアセトネート 4.0 g
メチルエニルポリシロキサン(粘度100 c_s) 50.0 cc
ベンゼン 50.0 cc

特開昭54-23614(3)

組成 5.

Crアセチルアセトネート	2.5 g
Feアセチルアセトネート	1.9 g
Coアセチルアセトネート	7.5 g
メチルエニルポリシロキサン(粘度100 c _s)	50 cc
メチレンクロライド	50 cc

比較例

チタニウムアセチルアセトネート	20.0 v/o
ベンゼン	80.0 v/o

性能試験 組成	△T(%)	耐酸性 耐アルカリ性 耐擦傷性			爆発状況
		△T(%)	△T(%)	△T(%)	
組成 1	1.5	0.5	1.3		燃焼、爆発は生じない
組成 2	1.3	0.3	1.5		
組成 3	1.2	1.5	1.7		
組成 4	1.0	0.2	1.8		
組成 5	0.9	0.1	1.2		
比較例	2.5	6.3	3.5		燃焼及び爆発した

○耐酸性テスト

90 °C の 0.1 N 偶陥溶液中に 2 時間浸漬するものであり、その前後の可視光線透過率の変化を表わしたものである。 (△T%)

○耐アルカリ性テスト

90 °C の 0.1 N 勒性ソーダ溶液中に 2 時間浸漬するものであり、その前後の可視光線透過率の変化を表わしたものである。

○耐擦傷性テスト

カオリソをフェルドにより 33.5 g/cm² の圧力をかけて 500 回擦傷するものであり、その前後の可視光線透過率の変化を表わしたものである。

代書人 内田 明
監理人 萩原亮一